



(2,000円)

## 特許題

昭和49年12月25日

特許庁長官 清藤英輔殿

## 1. 発明の名称

限られた分子量分布を有するポリビニル  
アルコールの製造法

## 2. 発明者

岡山県倉敷市西津1660

池田耕太郎(ほか8名)

## 3. 特許出願人

(108) 株式会社クラレ  
代表取締役 仙石源

## 4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号  
信力ビル 株式会社クラレ内  
電話 東京03(271)1321(代表)  
(6747) キヤト本多堅

## 明細書

## 1. 発明の名称

限られた分子量分布を有するポリビニル  
アルコールの製造法

## 2. 特許請求の範囲

粒状、糸状または皮膜状ポリビニルアルコールを70℃以上に加温された、塊状の水溶液に浸漬処理することにより分別することを特徴とする限られた分子量分布を有するポリビニルアルコールの製造法

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は限られた分子量分布を有するポリビニルアルコール(以下PVAと略記する)の製造法に関する。更に詳しくは解像力および耐熱性が改善されたネガ型レジストのための限られた分子量分布を有するPVAの製造法に関する。

写真技術により特定を部分に活性剤に耐える保護皮膜を形成し、それ以外の部分を活性剤により除去するフォトエッチャングの技術は精密加

## ⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑮特開昭 51-125154

⑯公開日 昭51.(1976)11.1

⑰特願昭 50-4083

⑱出願日 昭49.(1974)12.25

審査請求 未請求 (全4頁)

府内整理番号	6147 4A	7342 65
	7438 48	7267 46
	7438 48	6906 46
	7202 48	7253 45

## ⑲日本分類

25(1)C131/1	C08L 29/04
25(1)C141	C08T 3/00
25(1)A122	C08T 7/00
13(1)B5	C08L 31/02
116 A415	G03C 11/71
103 B1	C08F 16/06
26(3)B13/	C08F 6/00
26(3)A45	
25(5)A3	
25(5)K0	

工法として近年種々の技術分野で利用されている。特にエレクトロニクスの分野では広く取り入れられ、プリント配線、カラーテレビのシャドウマスク、集積回路等の製造においてフォトエッチャリング技術が重要視されている。フォトエッチャリング技術において活性剤に耐える保護皮膜(フォトレジスト)に要求される性能としては耐光性、基材に対する接着性等があるが、中でも集積回路の微細化にともなつて解像力および耐熱性が特に重要である。ポリ桂皮酸ビニル系レジストは集積回路の製造に用いられ、麻光の際に空気中の酸素の影響を受けないという特性が好まれているが従来のポリ桂皮酸ビニル系レジストは耐熱性が劣るという欠点があつた。

本発明者らは先に分子量分布および粘度平均重合度が特定範囲内にあるポリ桂皮酸ビニルがすぐれた耐熱性と解像力を有するという事実を見出し特許出願を行なつてゐる。

限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルを得る方法としてはいくつかあり、ポリ桂皮

酸ビニルそのものあるいはPVAまたはポリ酢酸ビニルのカラム分別、分別沈殿、ゲルバーミエイションクロマトグラフ（以下GPCと略記する）などによる分別、またはリビング重合などの特殊な重合等がある。しかしこれらいずれの方法も費耗であり、経費が高くつくので工業的製造法としては好ましくない。そこで本発明者らは既往研究の結果水系溶剤によつて浸漬処理して得られるPVAを桂皮酸エステル化することが限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルの工業的製造法として既に好適であることを見出し、本発明に至つた。

すなわち本発明によれば粒状、糸状または皮膜状PVAを70℃以上に加温された塩類の水溶液に浸漬処理することにより限られた分子量分布を有するPVAが得られ、その結果これを桂皮酸エステル化することにより限られた重合度分布を有するポリ桂皮酸ビニルが好適に得られる。

PVAを溶解液により分別する試みはBereanier-

wicz (J.Polymer Sci., 8\_5, 821 (1958)) により PVAの薄層フィルムを含氷-ローブロベノールにより抽出することによってなされたがPVAの結晶性のためおよび水酸基どうしの強固な水素結合のために分別は行なわれなかつた。本発明者らは塩類一水系でしかも高温においてPVAを抽出することにより結晶性や水素結合の影響をうけずに分子量により分別することが可能であることを見いだした。

本発明に使用されるPVAは通常ポリビニルエステルの酸化によつて得られるものであり、酸化度は少なくとも7.0モル%、さらに好ましくは8.5モル%以上が好ましい。本発明で使用される塩類の水溶液としては硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムなどの塩類の水溶液などをあげることができる。これら塩類と水の量の比率は塩類の種類および

PVAの酸化度によつて異なるがPVAを溶解で浸漬処理して得られるPVAの収率が10～90%好ましくは80～80%になる値である。完全酸化PVAを芒硝一水系で分別する場合に、この値を満足させるためには芒硝の量は1.0～1.7 (g / 800 cc水) が適当である。

これらの塩と水との混合浴液によつてPVAを浸漬処理する温度は70℃以上、さらには80℃以上が好ましく、また混合浴液の沸点にて行なうことが温度制御の容易さの点から特に好ましい。浸漬処理は具体的には浴液中にPVAを浸漬して搅拌すること等によつて遂行されるが処理時間は1分間以上が好ましい。PVAの粒子の大きさ、糸の太さまたは皮膜の厚み特に制限はないが、1.0mm以下であることが实用上好ましい。

本発明では得られるPVAの分子量分布の尺度としては重均重合度 ( $P_w$ ) と数平均重合度 ( $P_n$ )との比を以つて表わされ、この比が小さを信を示すほど分子量分布が狭いことを表

わしているが、この表示法に基づく通常のPVAの  $P_w/P_n$  は2.0～3.0程度であり、本発明方法で不溶部として得られるPVAの  $P_w/P_n$  は、使用するPVAの種類にもよるが1.9以下である。本発明でいう重量平均重合度と数平均重合度の比はPVAの再酢化物のGPC測定により求めた。すなわち  $9 \times 1.0^4$ 、 $1.0^4$ 、 $8 \times 1.0^4$ 、 $8 \times 1.0^4$  オンクストロームの公称孔径を有する、交叉結合したポリスチレンゲルを詰めたカラムを取りつけたGPC (ウォータース社製モデル200) を用いて、テトラヒドロフランにおいて行なわれた。重合度は標準の分布の狭い重合度のポリ酢酸ビニルと溶出容量を比較することにより測定された。

本発明で得られる限られた分子量分布を有するPVAは、例えばビリジン中またはアルカリ中で桂皮酸クロライドによつてエステル化され、限られた分子量分布を有するポリ桂皮酸ビニルになる。このポリ桂皮酸ビニルは増感剤、安定剤と共に溶解して用いられ、解像力および耐熱

性のすぐれたフォトレジストとして集積回路製造等の微細圖像技術分野において特に有用である。

以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

#### 実施例 1～8

粘度平均重合度約2400で粒径が120μ以下の粒状完全鹼化PVA ( $P_w/P_n=2.5$ ) 2gを表1に示す所定量の芒硝を含む300ccの水に100℃にて投入し、所定時間攪拌を行なつた。上澄液を傾斜して除き、沈澱をアセトンで凝固させてとり出し乾燥した。PVAの分子量分布の測定はPVAを再酢化し、GPCによりテトラヒドロフランを溶媒として行なつた。重合度の測定は再酢化物の粘度測定によつた。結果を表1に示す。

5	100	105	2.0	14	4220	181
6	98.5	150	2.0	85	2240	160
7	98.5	110	2.0	44	8270	172
8	89.0	100	2.0	76	2550	181
9	89.0	90	2.0	67	2650	176

(表2) から使用されるPVAの重合度および鹼化度が異なる場合でも分子量分布の狭いPVAが得られることがわかる。

#### 参考例 1

実施例4で得られたPVA 0.5gを乾燥ビリジン25cc中に加え、100℃にて8時間以上保つてから50℃にし、桂皮酸クロライト2.8gをメチルエチルケトン5ccに溶解して滴下投入し、50℃にて6時間攪拌した。反応溶液をアセトン25ccにて希釈して、沪過後、沪液を多量の水中に投入してポリマーを沈澱させ、沈澱をメタノールで洗浄してメチルエチルケトンに溶解し、水中にポリマーを投入することにより再沈澱精製して乾燥した。収量は1.55gであつた。元素分析によりPVAの桂皮酸エステ

(表 1)

実施例 番号	芒硝量 (g/800cc 水)	処理時間 (時間)	不溶部		
			収率 (重量ペー セント)	粘度平均 重合度	$P_w/P_n$
1	110	20	55	4250	171
2	120	0.5	74	8840	170
3	150	10	90	8490	177

(表1) から明らかのように高重合度にしてかつ、分子量分布の狭いPVAが得られることがわかる。

#### 実施例 4～9

粘度平均重合度約1700の粒状PVA ( $P_w/P_n=2.6$ ) 2gを用い実施例1～8と同様の処理を行なつた。

結果を表2に示す。なお、用いたPVAの粒径は実施例4～7が120μ以下実施例8、9が150μ以下であつた。

(表 2)

実施例 番号	PVAの 鹼化度 (モル %)	芒硝量 (g/800 cc水)	処理時間 (時間)	不溶部		
				収率 (重量ペー セント)	粘度平均 重合度	$P_w/P_n$
4	100	185	0.5	80	2720	174

ル化度を測定したところ約100%であつた。このポリ桂皮酸ビニルを5-ニトロアセナフテンとハイドロキノンと共にメチルセロソルブアセテートに溶解してレジスト溶液とし、表面を酸化したシリコンウェーファにスピナーで回転塗布し、露光、現像、エッチングをして集積回路製造用レジストとしての性能を評価したところ、解像力、耐酸性ともに優れて良好であつた。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 駿

5. 添付書類の目録

- (1) 副 本 1 通
- (2) 明 細 書 1 通
- (3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者

岡山県倉敷市酒津東青江 2047の1

山 田 邦 武

岡山県岡山市北区 1864-7

上 田 実

岡山県岡山市北区 189-9

今 井 清 和